

REC'D 10 DEC 1999

PCT/JP 99/05266

WIPO PCT

日本国特許庁

25.10.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EVU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年 9月29日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第276011号

出願人
Applicant(s):

イビデン株式会社

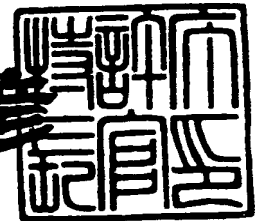
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-308159

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂基板の両面に樹脂絶縁層が設けられ、その樹脂絶縁層上に導体回路が形成されている構造を有するプリント配線板であって、

前記導体回路は、前記樹脂絶縁層の表面に長周期型の周期律表の第4 A族から第1 B族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層を介して形成されていることを特徴とするプリント配線板。

【請求項2】 前記金属層は、Al、Fe、W、Mo、Sn、Ni、Co、Cr、Tiおよび貴金属から選ばれるいずれか少なくとも1種の金属を含む層であることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項3】 前記樹脂絶縁層は、その表面が平坦であることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項4】 前記樹脂絶縁層は、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または熱可塑性ポリオレフィン樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項5】 前記樹脂絶縁層は、その表面がプラズマ処理またはコロナ放電処理されていることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項6】 前記導体回路の表面には、長周期型の周期律表の第4 A族から第1 B族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層が設けられ、その金属層上に層間樹脂絶縁層またはソルダーレジスト層が形成されていることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項7】 前記樹脂絶縁層の表面に形成された金属層上には、さらにCu層が形成され、そしてそのCu層上に導体回路が形成されていることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項8】 上記金属層の厚みは、0.02～0.2 μm であることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011947

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂基板を用いたプリント配線板に関し、特に、樹脂絶縁層と導体回路の密着性、高周波数帯域の信号伝搬性、はんだ耐熱性に優れ、同時に反りやマイグレーション特性にも優れるプリント配線板についての提案である。

【0002】

【従来の技術】

信号の高周波数化に伴ってパッケージ基板の材料特性として低誘電率、低誘電正接であることが求められており、基板材料はセラミックから樹脂へとその主流が移りつつある。

【0003】

このような背景の下、樹脂基板を用いたプリント配線板に関する技術として、例えば、特公平4-55555号公報では、回路形成がされたガラスエポキシ基板にエポキシアクリレートを層間樹脂絶縁層として形成し、フォトリソグラフィによりバイアホール用開口を設け、表面を粗化した後、めっきレジストを設けて、無電解めっきにより導体回路およびバイアホールを形成する方法が提案されている。

【0004】

しかしながら、エポキシアクリレートなどの樹脂からなる層間樹脂絶縁層は、金属である導体回路との密着性を確保するために、その表面ならびに導体回路の表面を粗化しなければならない。このため、高周波数の信号を伝搬させると、表皮効果により、信号が粗化された導体回路の表面部分のみを伝搬し、その表面の凹凸に起因して信号にノイズが生じてしまうという問題がある。この問題は、セラミック基板に比べて低誘電率および低誘電正接を持つ樹脂基板を使用する場合に、特に顕著であった。

また、樹脂基板は、金属基板やセラミック基板に比べて放熱性が悪いために蓄熱しやすく、その結果、導体回路を構成する銅イオンの拡散速度が高くなり、マイグレーションを引き起こして層間絶縁が破壊されるという問題があった。

そこで、特開平7-45948 号公報や特開平7-94865 号公報では、樹脂などの基板の片面に樹脂をスピコートなどで塗布形成し、その樹脂層上に導体パターンとの密着性を向上させ得る金属（クロム、ニッケル、チタン等）を設ける技術が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記の技術は、樹脂基板の主に片面に導体回路および層間樹脂絶縁層をビルドアップする技術であり、セラミック基板や金属基板を用いる場合と異なり、層間樹脂絶縁層の収縮や膨張を樹脂基板が抑制できず、反りが発生してしまうという新たな問題が知見された。また、このような膨張、収縮に起因して層間樹脂絶縁層と導体回路の界面にクラックが発生しやすいという問題があった。

【0006】

そこで本発明は、樹脂基板が抱える上述した問題を解消するためになされたものであり、その主たる目的は、層間樹脂絶縁層と導体回路の密着性を低下させることなく、信号のノイズを防止し、同時にマイグレーションや反り、クラックが発生しないプリント配線板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、以下に示す内容を要旨構成とする発明に想到した。

すなわち、本発明のプリント配線板は、樹脂基板上に樹脂絶縁層が設けられ、その樹脂絶縁層上に導体回路が形成されたプリント配線板において、

前記樹脂絶縁層および導体回路が、基板の両面に設けられてなり、前記導体回路が、樹脂絶縁層の表面に直に設けられた、長周期型の周期律の第4 A族から第1 B族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成する金属層を介して、前記樹脂絶縁層上に形成されていることを特徴とする。

【0008】

このような本発明のプリント配線板において、前記金属は、Al、Fe、W、

Mo、Sn、Ni、Co、Cr、Ti および貴金属から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

また、前記樹脂絶縁層は、その表面が平坦であること、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または融点 200℃以上の熱可塑性ポリオレフィン樹脂からなること、その表面がプラズマ処理またはコロナ放電処理されていること、が好ましい。

さらに、前記導体回路の表面に設けられた金属層上には、さらに層間樹脂絶縁層またはソルダーレジスト層が形成されてなることが好ましい。

また、前記樹脂絶縁層の表面に形成された前記金属層上には、さらにCu層が形成され、そのCu層上に導体回路が形成されていることが望ましい。

さらに、前記金属層の厚みは、0.02~0.2 μm であることが望ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のプリント配線板は、樹脂絶縁層および導体回路が基板の両面に形成されたプリント配線板であって、

前記樹脂絶縁層の表面には、周期律表の第4A族から第1B族で第4~第7周期の金属であってCuを除いた金属、Al、Smから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層が形成され、その金属層を介して上層の導体回路が設けられている点に特徴がある。

【0010】

このような金属層を構成する金属は、絶縁樹脂との密着性に優れるため、樹脂絶縁層は、その表面に粗化層を設けなくとも上層の導体回路との密着性を確保することができる。その結果、樹脂絶縁層の表面は平坦化され、導体回路の表面も平坦化されるので、高周波帯域の信号を伝搬させても伝搬遅延が生じない。

【0011】

また、樹脂基板は、セラミック基板や金属基板と異なり、反りやすい上に放熱性も悪く、蓄熱を起因とする銅のマイグレーションも発生しやすい。この点、本発明の金属層を構成する前述した遷移金属は銅に比べて固く、かかる遷移金属からなる金属層は、層間樹脂絶縁層の膨張や収縮を抑制し、しかもこのような金属層が樹脂基板の両面に形成されているため、冷熱サイクル時の反り、クラックを

防止でき、さらには、銅導体回路からの銅イオンのマイグレーションを防止する障壁となって、多湿条件下でも層間絶縁を確保することができる。

【0012】

また、前述した遷移金属上にCu層を設けてもよい。Cu層はその上に形成される導体回路が銅である場合に、遷移金属との導体回路の密着性を改善することができる。

【0013】

このような本発明のプリント配線板において、前記金属層を構成する金属として好ましいものは、Al、Fe、W、Mo、Sn、Ni、Co、Cr、Tiおよび貴金属から選ばれる少なくとも1種以上の遷移金属が望ましい。なお、貴金属としては、Pd、Au、Ptが好ましい。

【0014】

これら遷移金属からなる金属層の厚みは、 $0.02\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ が望ましい。この理由は、 $0.02\mu\text{m}$ 以上の厚さとすることにより、樹脂絶縁層と導体回路間の密着性を確保でき、かつ、 $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、スパッタリングにて金属層を形成する際の応力が原因となって発生するクラックを防止できるだけでなく、導体回路形成後に不要となる導体回路間の金属層を容易にエッチング除去できるからである。

また、前記遷移金属の金属層上に形成されるCu層の厚さは、 $0.02\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ が望ましい。この理由は、 $0.02\mu\text{m}$ 以上の厚さとすることにより、遷移金属の金属層と導体回路間の密着性を確保でき、かつ、 $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、スパッタリングにて金属層を形成する際の応力が原因となって発生するクラックを防止できるだけでなく、導体回路形成後に不要となる導体回路間のCu層を容易にエッチング除去できるからである。

【0015】

前記金属層上には、必要に応じて別の種類の金属層を設けることが望ましい。具体的には、樹脂絶縁層上にニッケル層を形成し、その上に銅層をもうけることにより、導体回路を形成する際のめっきの未析出を防止することができる。

前記金属層は、無電解めっき、電解めっき、スパッタリング、蒸着、CVDな

どの方法により形成される。

【0016】

次に、本発明の樹脂絶縁層は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはこれらの複合樹脂で構成されていることが望ましい。

熱硬化性樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトアジン樹脂から選ばれる少なくとも1種以上を用いることが望ましい。

熱可塑性樹脂としては、ポリメチルペンテン（PMP）、ポリスチレン（PS）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）などのエンジニアリングプラスチックを用いることが望ましい。

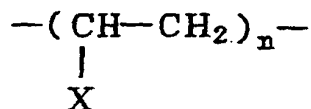
【0017】

特に本発明においては、樹脂絶縁層としてポリオレフィン系樹脂を使用することが最適である。

ポリオレフィン系樹脂は、以下のような構造を有する樹脂である。

①. 下記構造式で示される1種の繰り返し単位からなる樹脂。

【化1】



但し、nは、1～10000

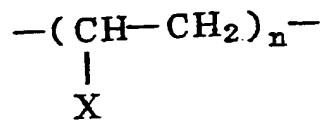
Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、

C2～C3の不飽和炭化水素、

オキシド基またはラクトン基である。

②. 下記構造式で示される繰り返し単位のうちの異なる2種類以上が共重合したものからなる樹脂。

【化 2】



但し、nは、1～10000

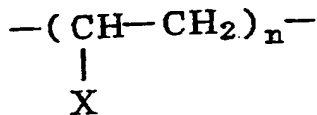
Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、

C2～C3の不飽和炭化水素、

オキシド基またはラクトン基である。

③. 下記構造式で示される繰り返し単位を有し、その分子主鎖中には、二重結合、オキシド構造、ラクトン構造、モノもしくはポリシクロペンタジエン構造を有する樹脂。

【化 3】



但し、nは、1～10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、

C2～C3の不飽和炭化水素、

オキシド基またはラクトン基である。

④. 前記①、②、③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合した混合樹脂、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂、または前記①、②、③の群から選ばれる樹脂が互いに架橋した樹脂。

なお、本発明で「樹脂」という場合は、いわゆる「ポリマー」および「オリゴマー」を包括する概念である。

【0018】

以下に、前記①～③の樹脂について詳述する。

本発明において、前述した繰り返し単位の構造を含む①～③の樹脂を採用する理由は、これらの樹脂によると、破壊靱性値を低下させることなく、熱硬化型のポリオレフィンとすることが可能だからである。

ここで、前記繰り返し単位中のXとして採用されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基から選ばれる少なくとも1種以上が望ましい。

前記繰り返し単位中のXとして採用されるC2～C3の不飽和炭化水素としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、アセチレン基から選ばれる少なくとも1種以上が望ましい。

前記繰り返し単位中のXとして採用されるオキシド基としては、エポキシ基、プロポキシ基が望ましく、ラクトン基としては、 β -ラクトン基、 γ -ラクトン基、 δ -ラクトン基から選ばれる少なくとも1種以上が望ましい。

【0019】

また、繰り返し単位中のXとしてC2～C3の不飽和炭化水素、オキシド基、ラクトン基、水酸基を採用する理由は、反応性が高く、これらの官能基を含む樹脂（この場合はオリゴマー）同士を架橋しやすいからである。

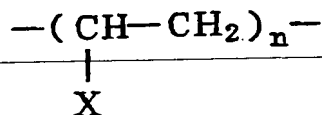
さらに、 n を1～10000とする理由は、 n が10000を超えると溶剤不溶性となり扱いにくくなるからである。

【0020】

前記③の樹脂において、分子主鎖中の二重結合構造としては、下記構造式で示される繰り返し単位と、 $-(\text{CH}=\text{CH})_m-$ または $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_m-$ の繰り返し単位が共重合したものがよい。

また、 m は1～10000である。

【化4】



但し、 n は、1～10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、

C2～C3の不飽和炭化水素、

オキシド基またはラクトン基である。

【0021】

前記③の樹脂において、分子主鎖のオキシド構造としては、エポキシ構造がよい。また、分子主鎖のラクトン構造としては、 β -ラクトン、 γ -ラクトン構造が望ましい。さらに、分子主鎖のモノ、ポリシクロペンタジエンとしては、シクロペンタジエンおよびビシクロペンタジエンから選ばれる構造を採用できる。

【0022】

前記共重合は、繰り返し単位がA B A B・・・のように交互共重合する場合、繰り返し単位がA B A A B A A A B・・・のようにランダム共重合する場合、あるいはA A A A B B B・・・のようなブロック共重合する場合がある。

【0023】

次に、④の樹脂について説明する。

④の樹脂は、前記①、②、③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合した混合樹脂、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂、または前記①、②、③の群から選ばれる樹脂が互いに架橋した樹脂である。

これらのうち、前記①、②、③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合する場合は、樹脂粉末を有機溶剤に溶解させるか、あるいは熱溶融させて混合する。

また、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂を混合する場合も樹脂粉末を有機溶剤に溶解させて混合する。この場合に混合する熱硬化性樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン(BT)樹脂から選ばれる少なくとも1種以上を用いることが望ましい。

さらに、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂を互いに架橋させる場合は、C₂～C₃の不飽和炭化水素、オキシド基、ラクトン基、水酸基および分子主鎖中の二重結合、オキシド構造、ラクトン構造を架橋のための結合手とする。

【0024】

なお、本発明で使用する熱硬化型ポリオレフィン樹脂の市販品としては、住友スリーエム製の商品名1592が挙げられる。また、融点200℃以上の熱可塑性ポリオレフィン樹脂の市販品としては、三井化学製の商品名TPX(融点240℃)、出光石油化学製の商品名SPS(融点270℃)が挙げられる。TPXは、前記繰り返し単位におけるXがイソブチル基の樹脂であり、SPSは、当該Xが

フェニル基でシンジオタクティック構造を持っている樹脂である。

【0025】

このようなポリオレフィン系樹脂は、導体回路との密着性に優れるため、樹脂絶縁層表面を粗化することなく導体形成することができる。即ち、平坦な樹脂絶縁層の表面に導体回路を形成することができる。

また、このポリオレフィン系樹脂は、誘電率が3以下、誘電正接が0.05以下でありエポキシ樹脂よりも低く、高周波数の信号でも伝搬遅延がない。また、ポリオレフィン系樹脂は、耐熱性もエポキシ樹脂に比べて遜色がなく、はんだ溶融温度でも導体回路の剥離がみられない。さらに、破壊靱性値も大きいため、ヒートサイクルにより導体回路と樹脂絶縁層との境界を起点とするクラックが発生することはない。

【0026】

以下、本発明のプリント配線板を製造する方法を多層プリント配線板を例にして説明する。

(1)まず、樹脂基板の表面に内層銅パターンを形成した配線基板を作製する。

樹脂基板としては、無機繊維を有する樹脂基板が望ましく、具体的には、ガラス布エポキシ基板、ガラス布ポリイミド基板、ガラス布ビスマレイミドトリアジン樹脂基板およびガラス布フッ素樹脂基板から選ばれる少なくとも1種以上がよい。

この樹脂基板への銅パターンの形成は、樹脂基板両面に銅箔を張った銅張積層板をエッチングして行う。

また、この基板にドリルで貫通孔を明け、貫通孔の壁面および銅箔表面に無電解めっきを施してスルーホールを形成する。無電解めっきとしては銅めっきがよい。なお、フッ素樹脂基板のようにめっきのつきまわりが悪い基板の場合は、有機金属ナトリウムからなる前処理液（商品名：テトラエッチ）による処理、プラズマ処理などの表面改質を行う。

【0027】

次に、厚付けのために電解めっきを行う。この電解めっきとしては銅めっきがよい。

なお、スルーホール内壁および電解めっき膜表面を粗化处理してもよい。粗化处理としては、黒化（酸化）－還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液によるスプレー処理、あるいは銅－ニッケル－リン針状合金めっきによる処理などがある。

また、必要に応じてスルーホール内に導電ペーストを充填し、この導電ペーストを覆う導体層を無電解めっきもしくは電解めっきにて形成することもできる。

【0028】

(2)前記(1)で作製した配線基板の両面に樹脂絶縁層を形成する。この樹脂絶縁層は、多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として機能する。

この樹脂絶縁層は、未硬化液を塗布したり、フィルム状の樹脂を熱圧してラミネートすることにより形成される。

【0029】

(3)次に、この樹脂絶縁層に、下層の導体回路との電氣的接続を確保するための開口を設ける。

この開口の穿設は、レーザ光にて行う。このとき、使用されるレーザ光は、炭酸ガスレーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザなどがある。そして、 CO_2 レーザ光にて孔明けした場合はデスミア処理を行う。このデスミア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩などの水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができ、また酸素プラズマ、 CF_4 と酸素の混合プラズマやコロナ放電などで処理してもよい。また、低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射することにより、表面改質することもできる。

特に CF_4 と酸素の混合プラズマは、樹脂表面に、水酸基やカルボニル基などの親水性基を導入することができ、後のCVDやPVD処理がしやすいため、有利である。

【0030】

(4)前記(3)で開口を設けた樹脂絶縁層の表面に、第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属から選ばれる少なくとも1種以上の薄い金属層を、めっき法、PVD法あるいはCVD法にて形成する。

PVD法としては、スパッタリング、イオンビームスパッタリングなどの蒸着法

が具体的に挙げられる。また、CVD法としては、アリルシクロペンタジフェニルパラジウム、ジメチルゴールドアセチルアセテート、スズテトラメチルアクリロニトリル、ジコバルトオクタカルボニルアクリロニトリルなどの有機金属(MO)を供給材料とするPE-CVD (Plasma Enhanced CVD)などが具体的に挙げられる。

【0031】

(5)次に、前記(4)で形成した金属層上に、次工程の無電解めっき膜と同種の金属層をスパッタリングなどによって形成する。これは、無電解めっき膜との親和性を改善するためである。具体的には、銅層をスパッタリングにより設けることが望ましい。

【0032】

(6)次に、前記(5)で形成した金属層上に無電解めっきを施す。
無電解めっきとしては銅めっきが最適である。また、無電解めっきの膜厚は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ がよい。この理由は、後に行う電解めっきの導電層としての機能を損なうことなく、エッチング除去できるようにするためである。

【0033】

(7)前記(6)で形成した無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。
このめっきレジストは、感光性ドライフィルムをラミネートして露光、現像処理して形成される。

【0034】

(8)次に、無電解めっき膜をめっきリードとして電解めっきを行い、導体回路を厚付けする。電解めっき膜は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ がよい。

【0035】

(9)そして、めっきレジストを剥離した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜と第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属から選ばれる少なくとも1種以上の金属層をエッチング除去して、独立した導体回路とする。

エッチング液としては、硫酸-過酸化水素水溶液、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅の水溶液、塩酸、硝酸、熱希硫酸などを使用できる。

【0036】

(10) さらに必要に応じて、導体回路表面に、長周期型の周期律表の第4 A族から第1 B族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる少なくとも1種以上の薄い金属層を、めっき法、PVD法あるいはCVD法で形成し、さらに前記(2)～(9)の工程を繰り返すことにより多層化したプリント配線板を得た。

【0037】

なお、以上の説明では、導体回路の形成方法としてセミアディティブ法を採用したが、フルアディティブ法を採用することもできる。

このフルアディティブ法では、樹脂絶縁層表面にCVDあるいはPVD処理にて薄い金属層を形成した後、感光性ドライフィルムをラミネートするか、または液状の感光性樹脂を塗布し、露光、現像処理してめっきレジストを設け、無電解めっきにて厚付けを行い、導体回路を形成する。

あるいは、樹脂絶縁層表面にめっきレジストを形成した後、CVDあるいはPVD処理にて薄い金属層を設け、さらにめっきレジスト表面に付着したこの金属層を研磨などで除去するか、めっきレジストそのものを除去し、この金属層を触媒として無電解めっきを行い、導体回路を形成することもできる。

以下、実施例をもとに説明する。

【0038】

【実施例】

(実施例1)

(1) BT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる厚さ 0.8mmの基板1の両面に $18\mu\text{m}$ の銅箔2がラミネートされているBTレジン銅張積層板（三菱ガス化学製、商品名：HL830-0.8T12D）を出発材料とした（図1(a) 参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔し（図1(b) 参照）、次いでパラジウムスズコロイドを付着させ、下記組成の無電解めっき水溶液で下記条件にて無電解めっきを施し、基板全面に $0.7\mu\text{m}$ の無電解めっき膜を形成した。

〔無電解めっき水溶液〕

EDTA 150 g / l

硫酸銅	20	g / l
HCHO	30	ml / l
NaOH	40	g / l
α 、 α' - ビピリジル	80	mg / l
PEG	0.1	g / l

〔無電解めっき条件〕

70℃の液温度で30分

【0039】

さらに、下記組成の電解めっき水溶液で下記条件にて電解銅めっきを施し、厚さ15 μ mの電解銅めっき膜を形成した(図1(c)参照)。

〔電解めっき水溶液〕

硫酸	180	g / l
硫酸銅	80	g / l
添加剤 (アトテックジャパン製、商品名: カバラシドGL)	1	ml / l

〔電解めっき条件〕

電流密度	1 A / dm ²
時間	30分
温度	室温

【0040】

(2) こうして内層銅パターン (スルーホール3を含む) を形成した基板を、水洗いし、乾燥した後、酸化浴 (黒化浴) として、NaOH (20 g / l)、NaClO₂ (50 g / l)、Na₃PO₄ (15.0 g / l) の水溶液を用い、還元浴として、NaOH (2.7 g / l)、NaBH₄ (1.0 g / l) の水溶液を用いた酸化還元処理に供し、導体回路、スルーホール全表面に粗化層4を設けた(図1(d)参照)。

【0041】

(3) 銅粒子を含む導電ペースト5をスクリーン印刷により、スルーホール3内に充填し、乾燥、硬化させた。そして、導体上面の粗化層4およびスルーホール3からはみ出した導電ペースト5を、#400のベルト研磨紙 (三共理化学製) を用

いたベルトサンダー研磨により除去し、さらにこのベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行い、基板表面を平坦化した（図1(e) 参照）。

【0042】

(4)前記(3)で平坦化した基板表面に、常法に従ってパラジウムコロイド触媒を付与してから無電解めっきを施すことにより、厚さ $0.6\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜6を形成した（図1(f) 参照）。

【0043】

(5)ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜7を形成し、導体回路9となる部分の厚付け、およびスルーホール3に充填された導電ペースト5を覆う導体層（ふためっき層）10となる部分を形成した。

〔電解めっき水溶液〕

硫酸 180 g/l

硫酸銅 80 g/l

添加剤（アトテックジャパン製、商品名：カバラシドGL）

1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度 1 A/dm²

時間 30分

温度 室温

【0044】

(6)導体回路9および導体層10となる部分を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、マスクを載置して、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光、0.8%炭酸水素ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\mu\text{m}$ のエッチングレジスト8を形成した（図2(a) 参照）。

【0045】

(7)そして、エッチングレジスト8を形成していない部分のめっき膜を、硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、さらに、めっきレジスト8を5%KOHで剥離除去して、独立した導体回路9および導電ペースト5を覆う導体層（以下、この導体層のことを単に「ふためっき層」という。）10を形

成した(図2(b)参照)。

【0046】

(8)次に、導体回路9およびふためっき層10の側面を含む全表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ $2.5\mu\text{m}$ の粗化層(凹凸層)11を形成し、さらにこの粗化層11の表面に厚さ $0.3\mu\text{m}$ のSn層を設けた(図2(c)参照、Sn層については図示しない)。

その形成方法は以下のものである。即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 8g/l 、硫酸ニッケル 0.6g/l 、クエン酸 15g/l 、次亜リン酸ナトリウム 29g/l 、ホウ酸 31g/l 、界面活性剤(日信化学工業製、サーフィノール465) 0.1g/l の水溶液からなる $\text{pH}=9$ の無電解めっき浴にてめっきを施し、導体回路9およびふためっき層10の全表面にCu-Ni-P合金の粗化層11を設けた。ついで、ホウフッ化スズ 0.1mol/l 、チオ尿素 1.0mol/l の水溶液を用い、温度 50°C 、 $\text{pH}=1.2$ の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層11の表面に厚さ $0.3\mu\text{m}$ のSn層を設けた(Sn層については図示しない)。

【0047】

(9)基板の両面に、厚さ $50\mu\text{m}$ の熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート(住友3M製、商品名:1592)を温度 $50\sim 180^\circ\text{C}$ まで昇温しながら圧力 10kg/cm^2 で加熱プレスして積層し、ポリオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層12を設けた(図2(d)参照)。

【0048】

(10)波長 $10.4\mu\text{m}$ の CO_2 ガスレーザにて、ポリオレフィン系樹脂からなる樹脂絶縁層12に直径 $80\mu\text{m}$ のバイアホール用開口13を設けた。さらに、 CF_4 および酸素混合気体のプラズマ処理により、デスミアおよびポリオレフィン系樹脂絶縁層表面の改質を行った。この改質により、表面には、OH基やカルボニル基、 COOH 基などの親水性基が確認された。

なお、酸素プラズマ処理条件は、電力 800W 、 500mTorr 、20分間である。

【0049】

(11) Ni をターゲットにしたスパッタリングを、気圧 0.6 Pa、温度 80℃、電力 200W、時間 5 分間の条件で行い、Ni 薄膜をポリオレフィン系樹脂絶縁層 12 の表面に形成した。このとき、形成された Ni 金属層の厚さは $0.1\mu\text{m}$ であった。さらに、Ni 金属層上に、同様の条件にて厚さ $0.1\mu\text{m}$ の銅層をスパッタリングで形成した。なお、スパッタリングのための装置は、日本真空技術株式会社製の SV-4540 を使用した。

【0050】

(12) 前記 (11) の処理を終えた基板に対して、前記 (1) の 無電解めっきを施し、厚さ $0.7\mu\text{m}$ の無電解めっき膜 14 を形成した (図 3 (a) 参照)。

【0051】

(13) 前記 (12) で無電解めっき膜 14 を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、フォトマスクフィルムを載置して、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光、0.8% 炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\mu\text{m}$ のめっきレジスト 16 を設けた (図 3 (b) 参照)。

【0052】

(14) さらに、前記 (1) の電解めっきを施して、厚さ $15\mu\text{m}$ の電解めっき膜 15 を形成し、導体回路 9 部分の厚付け、およびバイアホール 17 部分のめっき充填を行った (図 3 (c) 参照)。

【0053】

(15) そしてさらに、めっきレジスト 16 を 5% KOH で剥離除去した後、そのめっきレジスト 16 下の Ni 膜および無電解めっき膜 14 を硝酸および硫酸/過酸化水素混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、Ni 膜、無電解銅めっき膜 14 および電解銅めっき膜 15 からなる厚さ $16\mu\text{m}$ の導体回路 (バイアホール 17 を含む) とした (図 3 (d) 参照)。

(16) さらに、前記 (8) ~ (15) の工程を繰り返すことにより、多層配線板を得た (図 4 (a) 参照)。

【0054】

(17) 一方、DMDG に溶解させた 60 重量% のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製) のエポキシ基 50% をアクリル化した感光性付与のオリゴマー (

分子量4000)を 46.67 g、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、エピコート1001) 15.0 g、イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN) 1.6 g、感光性モノマーである多価アクリルモノマー(日本化薬製、R604) 3 g、同じく多価アクリルモノマー(共栄社化学製、DPE6A) 1.5 g、分散系消泡剤(サンノプロコ社製、S-65) 0.71 gを混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)を 2 g、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)を 0.2 g加えて、粘度を25℃で 2.0Pa・sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計(東京計器、DVL-B型)で 60rpmの場合はローターNo.4、6 rpmの場合はローターNo.3によった。

【0055】

(18)前記(16)で得られた多層配線基板を、垂直に立てた状態でロールコーターの一对の塗布用ロール間に挟み、ソルダーレジスト組成物を20 μ mの厚さで塗布した。

(19)次いで、70℃で20分間、70℃で30分間の乾燥処理を行った後、1000mJ/cm²の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。

さらに、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件で加熱処理し、バイアホール、ランド、格子状の電源層の上面の一部が開口した(開口径 200 μ m)ソルダーレジスト層(厚み20 μ m) 18を形成した。

【0056】

(20)次に、ソルダーレジスト層を形成した基板を、塩化ニッケル30 g/l、次亜リン酸ナトリウム10 g/l、クエン酸ナトリウム10 g/lの水溶液からなるpH = 5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5 μ mのニッケルめっき層19を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム2 g/l、塩化アンモニウム75 g/l、クエン酸ナトリウム50 g/l、次亜リン酸ナトリウム10 g/lの水溶液からなる無電解金めっき液に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層19上に厚さ0.03 μ mの金めっき層20を形成した。

(21)そして、ソルダーレジスト層18の開口部に、はんだペーストを印刷して 200℃でリフローすることによりはんだバンプ21を形成し、はんだバンプ21を有する

プリント配線板を製造した（図4（b）参照）。

【0057】

（実施例2）

本実施例では、ポリオレフィン系樹脂として、三井化学製のTPX（商品名）を使用し、実施例1と同じ酸素プラズマ条件にてデスミアし、次いで低圧水銀ランプにて紫外線を30～60秒照射して表面改質を行うことにより、OH基およびカルボニル基を導入した。

本実施例ではさらに、Pdを、気圧 0.6Pa、温度 100℃、電力 200W、時間 2分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層に厚さ 0.1μmで付着させたこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0058】

（実施例3）

本実施例では、ポリオレフィン系樹脂として、出光石油化学製のSPS（商品名）を使用し、Tiを、気圧 0.6Pa、温度 100℃、電力 200W、時間 5分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層に厚さ 0.1μmで付着させたこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0059】

（実施例4）

本実施例では、以下に述べる方法に従って導体回路を形成したこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

即ち、実施例1の（8）～（9）を実施した後、ポリオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層上に市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、フォトマスクフィルムを載置して、100 mJ/cm² で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ 10μmのめっきレジストを設けた。ついで、気圧 0.6Pa、温度 100℃、電力 200W、時間 2分間の条件でCoをスパッタして厚さ 0.1μmのCo層を形成した後、めっきレジストを5%KOHで剥離除去し、Coを触媒として実施例1に準じて無電解銅めっきを行い、厚さ10μmの導体回路を形成した。

【0060】

（実施例5）

本実施例は、NiにかえてAl、Cr、Sn、Mo、W、Feをスパッタリングしたこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

なお、スパッタリングは、気圧 0.6 Pa、温度 100℃、電力 200W、時間 2 分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層表面に厚さ 0.1 μm で付着させた。

【0061】

(比較例1)

(1)本比較例は、層間樹脂絶縁層を構成するポリオレフィン系樹脂にかえて下記に示す方法で調製したクレゾールノボラック型アクリレートを使用し、後述する

(2)～(10)の方法で導体回路を形成したこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル化物を35重量部、感光性モノマー（東亜合成製、アロニックスM315）3.15重量部、消泡剤（サンノブコ製、S-65）0.5 重量部、NMPを3.6 重量部を攪拌混合した。

②. ポリエーテルスルホン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成製、ポリマーボール）の平均粒径 1.0 μmのものを 7.2重量部、平均粒径 0.5 μmのものを3.09重量部を混合した後、さらにNMP30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。

③. イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）2 重量部、光開始剤（チバガイギー製、イルガキュア I-907）2 重量部、光増感剤（日本化薬製、DET-X-S）0.2 重量部、NMP 1.5重量部を攪拌混合した。

これらを混合して無電解めっき用接着剤を得た。

【0062】

(2)前記(1) で得た無電解めっき用接着剤を、実施例1の(1)～(8)で調製した基板上にロールコータで塗布し、水平状態で20分間放置してから60℃で30分の乾燥を行い、さらに無電解めっき用接着剤をロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから60℃で30分の乾燥を行い、厚さ40 μmの接着剤層を形成した。

【0063】

(3)前記(2)で接着剤層を形成した基板の両面に、 $85\mu\text{m}\phi$ の黒円が印刷されたフォトリソグラフィフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。これをDMDG溶液でスプレー現像することにより、接着剤層に $85\mu\text{m}\phi$ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯により $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 100°C で1時間、その後 150°C で5時間の加熱処理をすることにより、フォトリソグラフィフィルムに相当する寸法精度に優れた開口（バイアホール形成用開口）を有する厚さ $35\mu\text{m}$ の層間絶縁材層（接着剤層）を形成した。なお、バイアホールとなる開口には、スズめっき層を部分的に露出させた。

【0064】

(4)露光した基板をDMTG（トリエチレングリジメチルエーテル）溶液でスプレー現像することにより、接着剤層に $100\mu\text{m}\phi$ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯にて $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 100°C で1時間、その後 150°C で5時間にて加熱処理することにより、フォトリソグラフィフィルムに相当する寸法精度に優れた、開口（バイアホール形成用開口）を有する厚さ $50\mu\text{m}$ の接着剤層を形成した。なお、バイアホールとなる開口には、粗化層を部分的に露出させる。

【0065】

(5)バイアホール形成用開口を形成した基板を、クロム酸に2分間浸漬し、接着剤層表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層の表面を粗化し、その後、中和溶液（シプレイ社製）に浸漬してから水洗した。

(6)粗面化処理（粗化深さ $5\mu\text{m}$ ）を行った基板に対し、パラジウム触媒（アトテック製）を付与することにより、接着剤層およびバイアホール用開口の表面に触媒核を付与した。

【0066】

(7)以下に示す組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬し、粗面全体に厚さ $0.6\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜を形成した。このとき、めっき膜が薄いため無電解めっき膜表面に凹凸が観察された。

〔無電解めっき水溶液〕

EDTA 150 g / l

硫酸銅	20	g/l
HCHO	30	ml/l
NaOH	40	g/l
α 、 α' -ピピリジル	80	mg/l
PEG	0.1	g/l

〔無電解めっき条件〕

70℃の液温度で30分

【0067】

(8)市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜に張り付け、マスクを載置して、 100 mJ/cm^2 で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15 \mu\text{m}$ のめっきレジストを設けた。

(9)次いで、 $10 \sim 35^\circ\text{C}$ の水で基板を水洗した後、以下の条件にて電解銅めっきを施し、厚さ $15 \mu\text{m}$ の電解銅めっき膜を形成した。

〔電解めっき水溶液〕

硫酸銅	180	g/l
硫酸銅	80	g/l

添加剤（アドテックジャパン製、商品名：カパラシドGL）

1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度	1 A/dm^2
時間	30分
温度	室温

【0068】

(10)そして、めっきレジストを5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜を硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、無電解銅めっき膜と電解銅めっき膜からなる厚さ $15 \mu\text{m}$ の導体回路（ビアホールを含む）を形成した。

（比較例2）

本比較例は、実施例1と同様であるが、ポリオレフィン系樹脂を片面にのみ積

層した。

【0069】

(参考例1)

基板として窒化アルミニウム基板を使用したこと以外は、比較例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0070】

(参考例2)

基板として銅板を使用したこと以外は、比較例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0071】

このようにして製造した実施例、比較例および参考例にかかる多層プリント配線板について、ピール強度を測定した。

また、配線板を 128℃で48時間放置した後の反り量の増加率を測定した。

さらに、配線板を -55℃～125℃で500サイクル試験した。

加えて、ICチップを実装した後、相対湿度 100%雰囲気下で、室温で1000時間駆動した後のマイグレーションの有無を評価した。マイグレーションの有無は、層間導通の有無で判断した。これらの結果を表1に示す。

【0072】

【表 1】

		ピール強度 (kg/cm)	増加率 (%)	マイグレーション	クラック
実施例 1	(Ni)	2.4	1	無	無
実施例 2	(Pd)	2.0	1	無	無
実施例 3	(Ti)	1.5	1	無	無
実施例 4	(Co)	2.0	1	無	無
実施例 5-1	(Cr)	2.0	1	無	無
実施例 5-2	(Sn)	2.0	1	無	無
実施例 5-3	(Mo)	1.8	1	無	無
実施例 5-4	(W)	1.5	1	無	無
実施例 5-5	(Al)	1.6	1	無	有
比較例 1		1.0	3	有	有
比較例 2		2.0	3		
参考例 1		1.0	0	無	無
参考例 2		1.0	0	無	

【0073】

表 1 に示す結果から明らかなように、実施例にかかる配線板は、層間樹脂絶縁層に粗化面を設けていないにも関わらず、十分なピール強度が確保されていた。これに対し、比較例 1 の配線板は、粗化面を設けているにもかかわらず、そのピール強度は 1.0 kg/cm と低かった。

また、実施例にかかる配線板は、放熱性が悪いにも関わらず、Ni、Pd などの金属により銅の拡散が抑制されているので、マイグレーションもなく層間絶縁が確保されていた。しかも、反りの増加も抑制されていた。

さらに、比較例 2 から理解できるように、片面にのみポリオレフィン系樹脂層、Ni、Pd 層および銅めっき層を設けても、反り、クラックを抑制することはできない。

また、比較例 1 では、両面にビルドアップ層が形成されているが、反り量が大きく、またクラックを抑制できない。

即ち、樹脂基板の両面にビルドアップ層が形成され、かつ、樹脂絶縁層の表面に直に設けられた、周期律表の第 4 A 族から第 1 B 族で第 4 ～ 第 7 周期の金属であって Cu を除いた金属から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属によって構成さ

れる金属層を介して、導体層が形成されることにより、本発明の効果を奏するのである。

なお、参考例から明らかであるように、基板として金属板やセラミック基板を使用した場合には、反りやマイグレーションはそもそも発生せず、本発明は、樹脂基板に発生する特有の問題を解決したものである。

【0074】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のプリント配線板によれば、導体回路の密着強度を低下させることなく、樹脂絶縁層を平坦化して高周波数帯域の信号伝搬性に優れたプリント配線板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a)～(f) は、実施例1の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【図2】

(a)～(e) は、実施例1の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【図3】

(a)～(d) は、実施例1の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

【図4】

(a), (b) は、実施例1の多層プリント配線板を製造する工程の一部を示す図である。

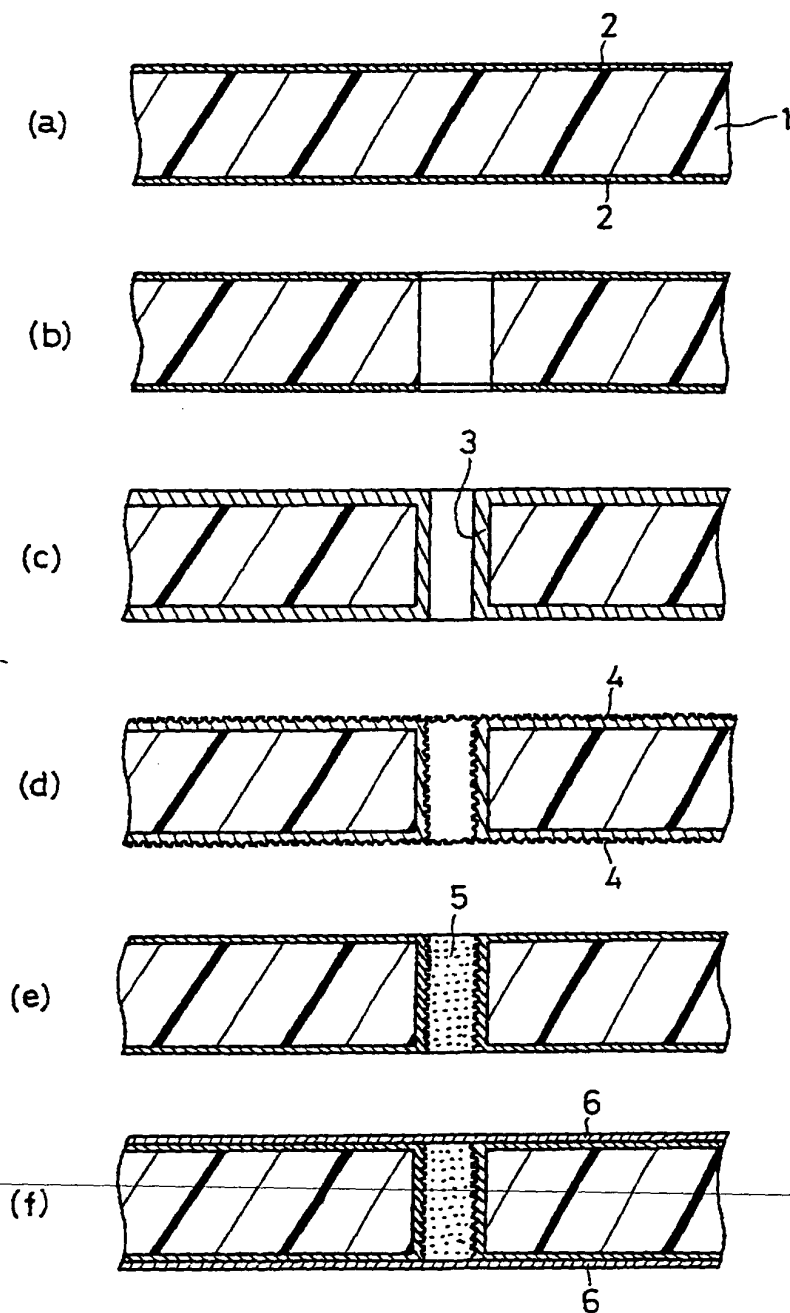
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 銅箔
- 3 スルーホール
- 4, 11 粗化層
- 5 樹脂充填材

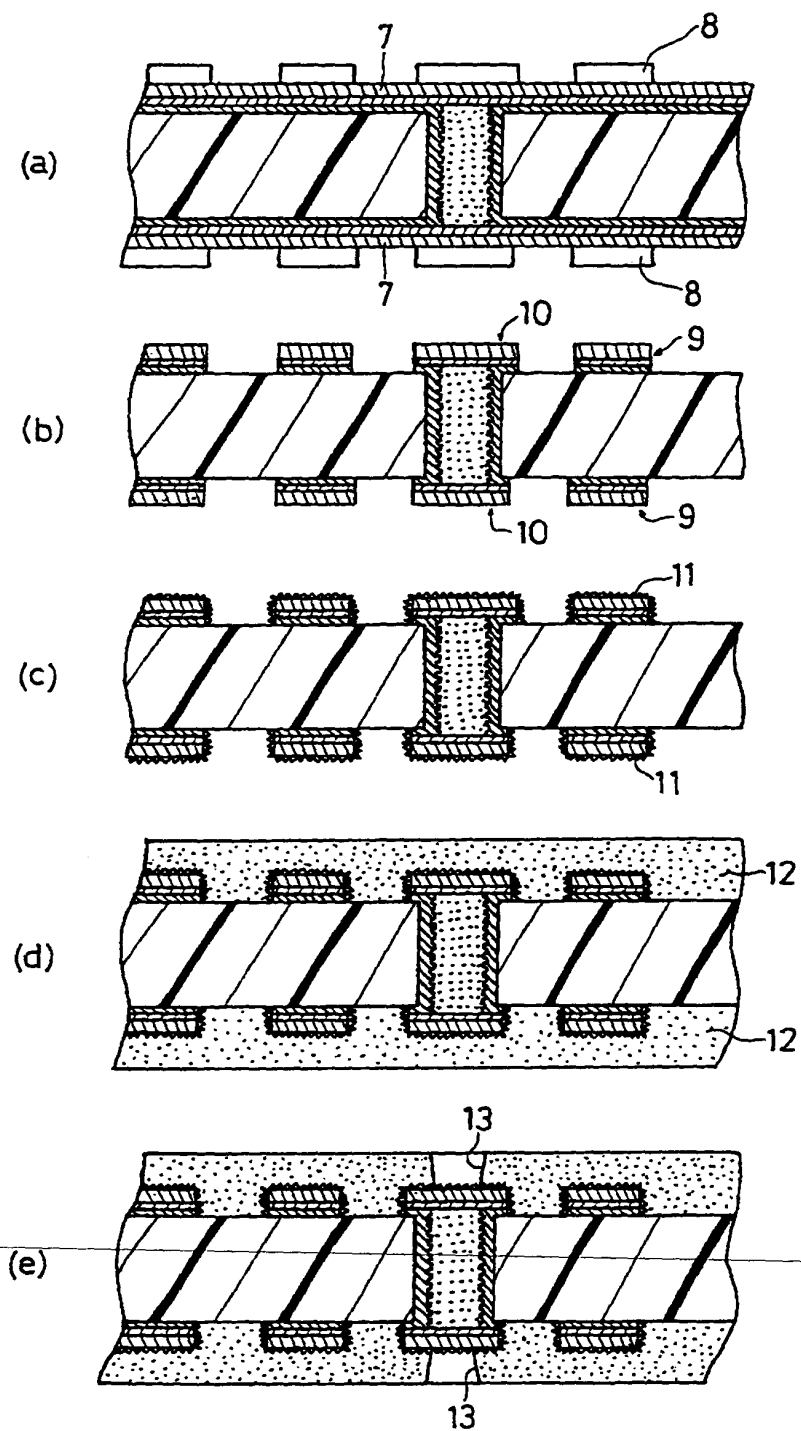
- 6,14 無電解めっき膜
- 7,15 電解めっき膜
- 8 エッチングレジスト
- 9 導体回路
- 10 導体層 (ふためっき層)
- 12 層間樹脂絶縁層
- 13 バイアホール用開口
- 16 めっきレジスト
- 17 バイアホール
- 18 ソルダーレジスト層
- 19 ニッケルめっき層
- 20 金めっき層
- 21 はんだバンプ (はんだ体)

【書類名】 図面

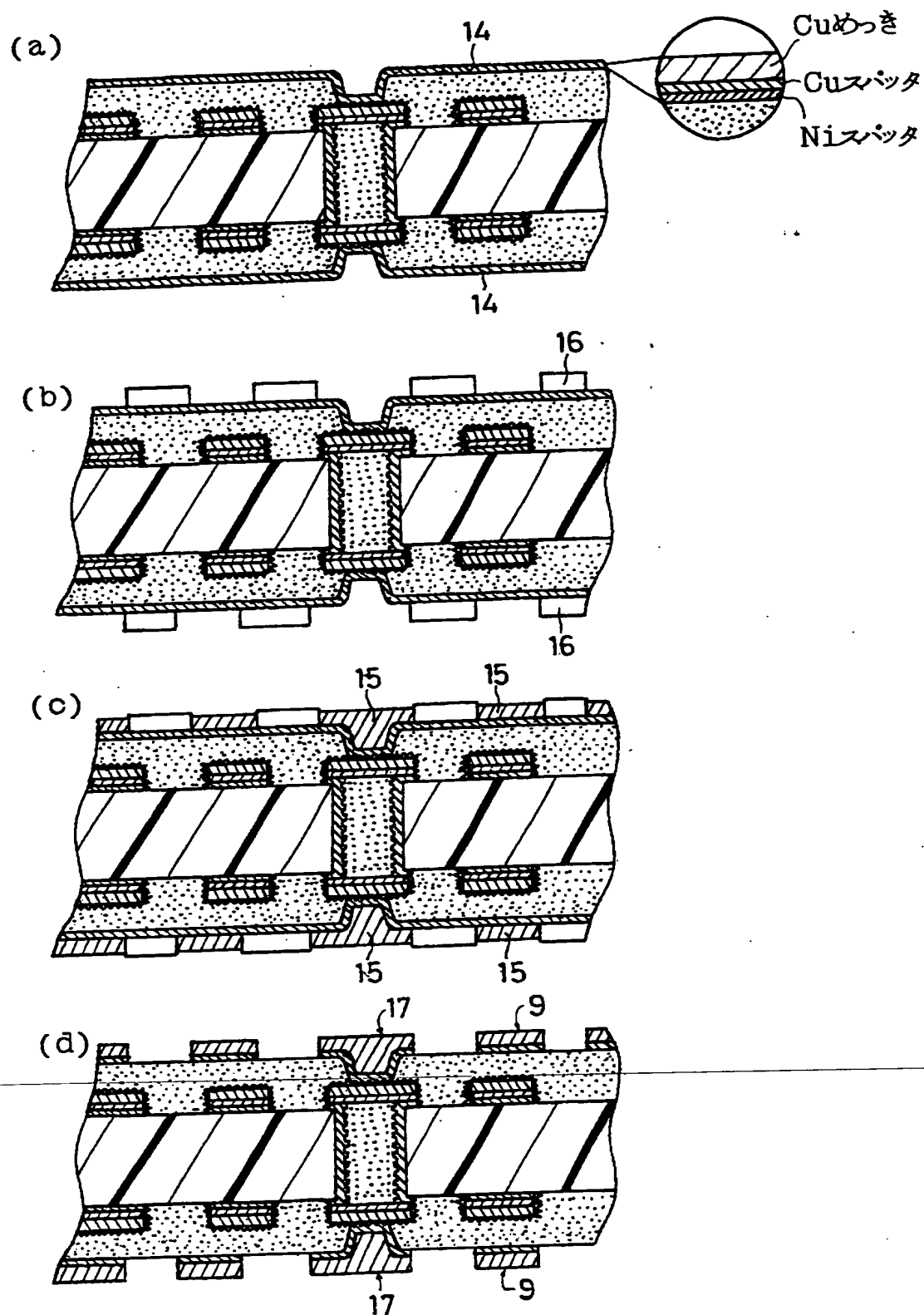
【図 1】



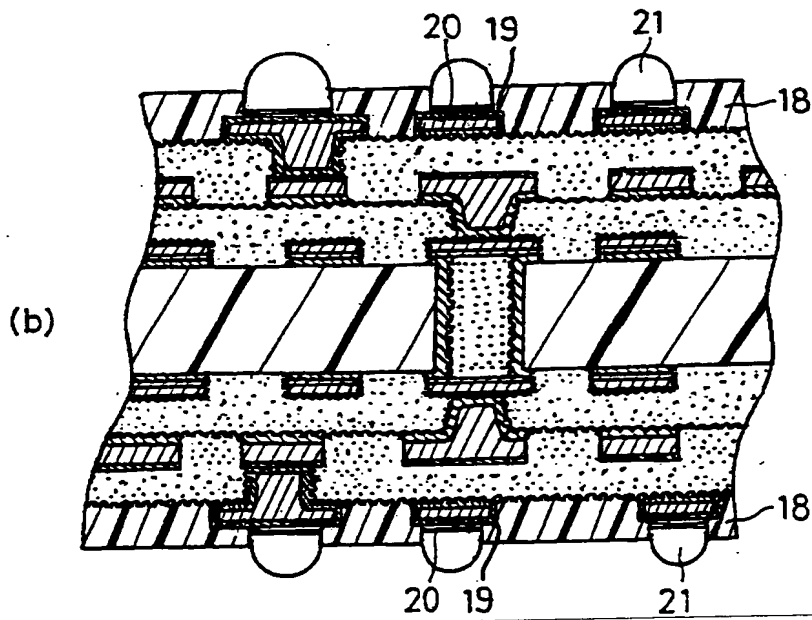
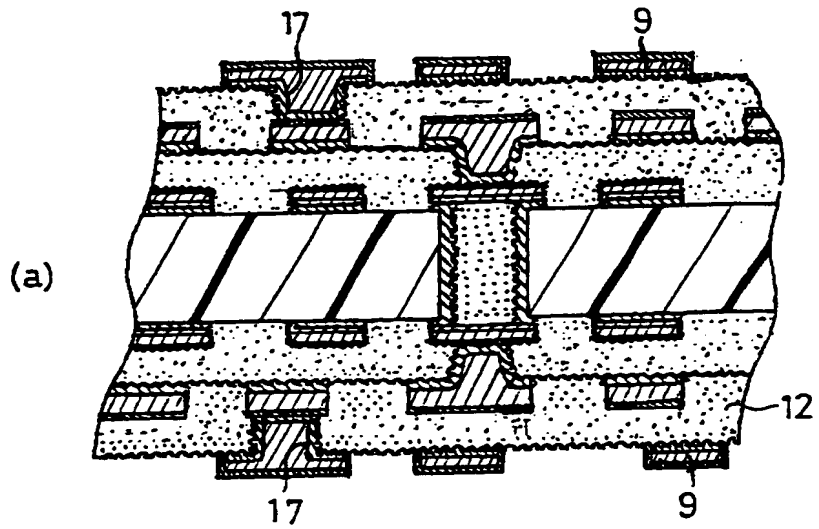
【図 2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 層間樹脂絶縁層と導体回路の密着性を低下させることなく、信号伝搬のノイズを防止し、同時にマイグレーションや反り、クラックが発生しないプリント配線板を提供すること。

【解決手段】 樹脂基板の両面に樹脂絶縁層が設けられ、その樹脂絶縁層上に導体回路が形成されている構造を有するプリント配線板において、

前記導体回路は、前記樹脂絶縁層の表面に長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、Al、Snから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層を介して形成されていることを特徴とするプリント配線板である。

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000000158

【住所又は居所】

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

【氏名又は名称】

イビデン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100080687

【住所又は居所】

東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル
5階 小川・中村特許事務所

【氏名又は名称】

小川 順三

【選任した代理人】

【識別番号】

100077126

【住所又は居所】

東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル
5階

【氏名又は名称】

中村 盛夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000158]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

氏 名

イビデン株式会社